PTO 04-3584

Bi-Te TYPE THERMOELECTRIC CONVERSION THIN FILM AND THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT THEREOF
[Bi-Te kei netsuden henkan usumaku oyobi sono netsuden henkansoshi]

Hisato Noro, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE Washington, D.C. June 2004

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	03-187280
DOCUMENT KIND	(12): (13):	A PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19910815 [WITHOUT GRANT]
PUBLICATION DATE	(45):	[WITH GRANT]
APPLICATION NUMBER	(21):	01-326044
APPLICATION DATE	(22):	19891218
PRIORITY DATE	(32):	
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51) :	H01L 35/16 35/18
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52) :	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	NORO, HISATO; YAMADA, KATSUMI; SATO, HAJIME; KAGECHIKA, HIROSHI.
APPLICANT	(71):	Nihon Kokan K.K.
TITLE	(54):	Bi-Te TYPE THERMOELECTRIC CONVERSION THIN FILM AND ITS THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT
FOREIGN TITLE	[54A]:	Bi-Te kei netsuden henkan usumaku oyobi sono netsuden henkansochi



Specification

1. Name of this Invention

Bi-Te Type Thermoelectric Conversion Thin Film And
Thermoelectric Conversion Element Thereof

2. Claims

- [1] Bi-Te type thermoelectric conversion thin film formed on a substrate, comprising a Bi-Te polycrystalline body having the (015) plane orientation.
- [2] Bi-Te type thermoelectric conversion element containing a thermoelectric semiconductor chip consisting of a Bi-Te polycrystalline thermoelectric conversion thin film that is 100 μ m thick at maximum and has the (015) plane orientation.
- 3. Detailed Explanation of this Invention
 [Field of the Invention]

The present invention relates to a Bi-Te (bismuth-telluride) type thermoelectric conversion thin film and its thermoelectric conversion element, wherein this invention is particularly associated with a Bi-Te type thermoelectric conversion thin film used to form a thermoelectric conversion element for the purpose of thermoelectric generation and electronic cooling/heating utilized by the electric industry, energy industry and aviation space field.

[Prior Art]

Generally, a thermoelectric semiconductor having a large carrier transfer rate and small grid heat conductivity factor is selected as the thermoelectric conversion material for producing thermoelectric conversion devices. That is, the thermoelectric conductor preferably provides high Peltier and Seebeck effects and is low in loss associated with the Joule heat and heat conductivity (i.e., capable of providing a high capacity index z), wherein the material for this purpose is selected according to the operational temperature of the applied device. One thermoelectric conductor having a high capacity index at a relatively low operational temperature is a Bi-Te thermoelectric semiconductor made of a Bi-Sb-Te-Sn type material.

As described in the Journal of the Physics and Chemistry of Solids, 49 [10] (1988) (England) p 1237-1247, the thermoelectric capacity of the Bi-Sb-Te-Sn type semiconductor monocrystal utilized for said thermoelectric conversion is usually aesotropic. As a monocrystal or polycrystalline body having a simulated monocrystal itself or aggregate structure is used to produce a bulk type semiconductor chip utilized to form a thermoelectric conversion element, the thermoelectric capacity is aesotropic by reflecting the aesotropic effect of the thermoelectric capacity of the monocrystal. However, since structuring a thermoelectric conversion element using said chips arranged in parallel normally allows the selection of most suited azimuth of the chips corresponding to the direction of the

applied heat current, the element is Build by selecting the azimuth of the chips.

On the other hand, when thin film type semiconductor chips are used to reduce the size and increase the integration of overall element, since a polycrystalline body constituting the chip usually forms an aggregated structure during the film formation process, the azimuth of the polycrystalline body against the substrate, which determines the heat current direction, is fixed during the film formation process. As a result, the azimuth optimization conventionally performed with the bulk type chips cannot be conducted once the film is formed. Therefore, applying this method in the practical production process is fairly difficult.

[Problems to Be Solved by this Invention]

When a Bi-Sb-Te-Sn type thermoelectric conversion element is formed with thin film chips, although the thermoelectric capacity of chips becomes aesotropic due to the aggregated system (i.e., priority azimuth) of the film, since the azimuth to the substrate that determines the direction of the heat current is fixed during the film formation process, the conventional azimuth optimization procedure for optimizing the azimuth according to the heat current direction cannot be provided once the film is formed.

The present invention was developed to solve this problem. The object of this invention is to provide a new type of Bi-Te thermoelectric conversion thin film and its element by allowing the

optimization of the thermoelectric capacity of the thin film based on the direction of heat current during the film formation process.

[Method to Solve the Problems]

The present invention provides a Bi-Te type thermoelectric conversion thin film formed on a substrate, wherein the film constitutes a Bi-Te polycrystalline body having the (015) plane orientation.

Also, this invention provides a Bi-Te type thermoelectric conversion element containing a Bi-Te polycrystalline thermoelectric conversion thin film that has the (015) plane orientation and 100 μm or less film thickness.

[Operation]

With the method based on this invention, the (015) plane of a Be-Ti semiconductor monocrystal, having the plane-azimuth significantly (approx. 58°) tilted to the 'c' axis, is laminated in the film thickness direction so that the direction diagonally crossing the axis 'c' (in hexagonal system display) having an excellent thermoelectric capacity as explained in the document described above to maximally orient in the film thickness direction. By this technique, a monocrystal thermoelectric conversion thin film can provide an excellent thermoelectric capacity and practically uniform plane-azimuth. Also, this type of film is highly suitable for forming thermoelectric conductor chips of high capacity thermoelectric conversion element.

[Operational Examples]

Figure 1 is a diagram explaining an example of Bi-Sb-Te-Se polycrystalline thermoelectric conversion thin film. In the figure, the reference numeral 1 denotes a substrate. The reference numeral 2 denotes a thermoelectric conversion thin film consisting of a Bi-Sb-Te-Se polycrystalline thermoelectric semiconductor having the (015) plane orientation on the substrate 1. The thin arrow in the figure indicates the heat current and electric current provided at the time of thermoelectric conversion operation.

The following film formation conditions were used for producing a thermoelectric conversion thin film 2: Technique = Argon ion beam spattering method; operational pressure = 2.0 x 10⁻⁴ Torr, beam electric current = 10 mA; and substrate temperature = 200°C. This film formation method could provide a thermoelectric conversion thin film 2 comprising an aggregated system consisting of each crystal particle 3 having the (015) plane orientation. Note that the thermoelectric conversion thin film is not limited to the Bi-Sb-Te-Se type, as any system may be used for producing a Bi-Te type thermoelectric semiconductor.

Figure 2 is a diagram of X-ray diffraction pattern of an approx. 4 µm thick Bi-Sb-Te-Se polycrystalline thermoelectric conversion thin film (p type) prepared as described above. In the figure, the abscissa denotes the diffraction angle, whereas the vertical axis denotes the X-ray strength. The X-ray used for measuring the X-ray

diffraction pattern is a monochromatic characteristic X-ray of copper generated from the copper target. In the figure, the peaks displayed at 015 and 0210 are significantly greater than the peaks of a non-oriented thin film of the same composition material, thus indicating that the thin film comprises the polycrystalline structure having the orientation of (015) plane as shown in Fig. 1.

On the other hand, in the case of monocrystal for example, an excellent thermoelectric capacity is known to exist in the direction diagonally crossing the axis 'c' of the hexagonal system display as explained in the document described above. When the thermal gradation is formed in the film thickness direction of the polycrystalline thin film, the axis 'c' must be oriented within the plane of the thin film in order to take advantage of the direction of said excellent thermoelectric capacity.

However, as described in the Naturwissonschaft 27 (1939)

(Germany) p.133, this type of orientation is hard to manifest by simply utilizing a thin film made of a material having the crystal structure in which atomic planes are laminated in the direction of axis 'c'. Therefore, as explained in the operational example, more effective thermoelectricity can be produced when the axis 'c' is maximally oriented within the plane of the thin film by laminating the (015) plane having a significantly tilted plane bismuth (approx. 58° tilted from the direction of axis 'c') parallel to the film surface. The developers of the present invention could achieve the

capacity index of $2.0 \times 10^{-3} \ (\text{K}^{-1})$ using the thermoelectric conversion thin film having the aggregate structure described above in the direction of film thickness, thereby being able to establish the usability of the present invention.

Figure 3 is a diagram of a basic Bi-Te thermoelectric conversion element prepared by utilizing the thermoelectric conversion thin film having the (015) plane orientation of this invention as a thermoelectric semiconductor chip.

As shown in the figure, thin films [e.g., n-type thermoelectric thin film 2a and p-type thermoelectric thin film 2b made of thermoelectric conversion thin films (hereinafter, said film is denoted as thermoelectric thin film) explained in the operational example associated with Fig. 1] were formed on the electrodes 4a, 4c, and 4e separately created at specific locations on the substrate (not shown in the figure). To provide films, for example, paired p-type and n-type thermoelectric thin films 2b, 2a were formed, allowing a specific distance between them, on the electrode 4c. Furthermore, electrodes 4b, 4d were formed to cover the paired n-type and p-type thermoelectric thin films 2a, 2b so as to provide a thermoelectric thin film between the upper and lower electrodes. Therefore, one unit section of this element comprises the upper and lower electrodes 4a, 4b, 4c and n-type and p-type thermoelectric thin films 2a, 2b formed between those electrodes. By alternately connecting those thermoelectric thin film units, having the film thickness of several

 μm - several 10 μm , via the upper and lower electrodes, a thermoelectric conversion element having an increased number of chips per unit area (i.e., increased energy transporting density) could be provided.

With the configuration shown in Fig. 3, for example, if the upper side is made as a heat absorbing surface, and the lower side is made as a heat generation surface, the electric current is directed in the direction as shown with the arrow in the figure. Also, the direction of heat current (temperature gradation) is also directed as shown with the frame-line arrow in the figure. Therefore, the electric current of the thermoelectric thin film is directed to the film thickness direction. Generally, the capacity of semiconductor chip unit only depends on the ratio of its shape [i.e., crosssectional area/height (thickness)]. Therefore, assuming that the shape ratio is fixed, the smaller the unit thickness, the greater reduction to the element size and material cost can be possible. By applying a regular thin film formation process, such as vapordeposition or spattering, a semiconductor thin film having 100 µm or less thickness, which cannot be produced by the bulk production process (e.g., welding-molding method or sintering method) can be easily created. The Bi-To type thermoelectric thin film having the (015) plane orientation created by the thin film formation process of this invention can produce a thermoelectric conversion element that is smaller and has increased integration, while the material cost

needed for element production is drastically lowered.

[Effectiveness of the Present Invention]

As explained above, the present invention can provide a Bi-Te type polycrystalline thermoelectric conversion thin film having the (015) plane orientation by simply applying the ordinary thin film formation process. Therefore, this invention can offer significantly high usability. By utilizing this thermoelectric thin film as a thermoelectric semiconductor chip, an overall smaller but highly integrated thermoelectric conversion element can be produced, that can maintain the thermoelectric capacity equivalent to the element produced in bulk. As a result, the material cost as well as element price can be significantly lowered compared with the bulk type element. Also, as the conventional element having a bulk type semiconductor chip cannot increase the serial orientation of semiconductor chips due to the restriction over the element size itself, the element is usually only usable at low voltages and high electric currents. However, the thin film type microchip of this invention, which can drastically change the chip shape ratio (crosssectional area/height) and number of serial orientations, allows the chip to be used at higher voltages and lower electric currents, subsequently allowing a significant expanded range to the electric circuits combinable with the element.

4. Simple Explanation of the Figures

Figure 1 is a diagram explaining an example of Bi-Sb-Te-Se polycrystalline thermoelectric conversion thin film. Figure 2 is a diagram of X-ray diffraction pattern of an approx. 4 µm thick Bi-Sb-Te-Se polycrystalline thermoelectric conversion thin film shown in Fig. 1. Figure 3 is a diagram of a basic Bi-Te thermoelectric conversion element prepared by utilizing the thermoelectric conversion thin film of an operational example of this invention.

In the figures: 1...Substrate; 2, 2a, 2b...Thermoelectric conversion thin film; 3...Crystalline particles; 4a, 4b, 4c, 4d, 4e...Electrode

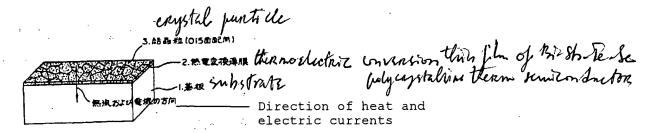
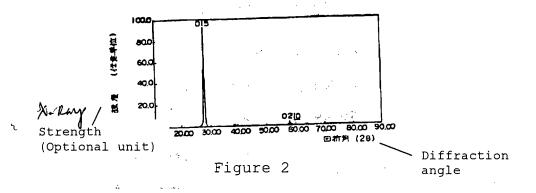


Figure 1



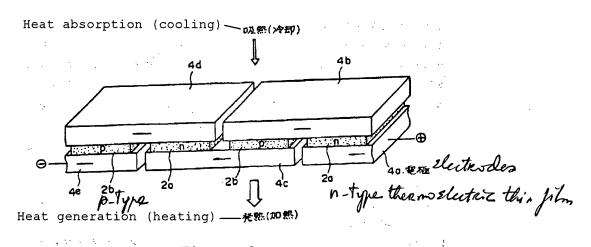


Figure 3

19日本国特許庁(JP)

110 特許出願公開

® 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-187280

®Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)8月15日

H 01 L 35/16 35/18

7454-5F 7454-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

❷発明の名称

Bi-Te系熱電変換薄膜及びその熱電変換素子

②特 願 平1-326044

②出 願 平1(1989)12月18日

⑩発 明 者 野 呂 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社

⑩発 明 者 山 田 克 美 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社

内

⑩発 明 者 佐 藤 撃 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社

四

⑫発 明 者 影 近 博 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社

内

⑪出 願 人 日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

四代 理 人 弁理士 佐々木 宗治

外1名

明 和 告

1. 発明の名称

BI-Te 系熱電変換薄膜及びその熱電変換素子 2. 特許請求の範囲

- (1) 茲板上に形成した無電半導体版が 015 面配向 している Bi-Te 系多結晶体からなることを特徴と する Bi-Te 系熱電変換薄膜。
- (2) 厚さが100 m以下の015 面配向しているB1-Te系多結晶熱電変換薄膜を熱電半導体チップとして行することを特徴とするB1-Te 系熱電変換案子。 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明はBI-Te (ピスマスーテルル) 系熱電変換薄膜及びその熱電変換案子に関し、特に電気産業分野・航空宇宙分野において熱電発電及び電子冷却・加熱用の熱電変換素子に用いられるBI-Te 系熱電変換薄膜とそれを応用した熱電変換素子に関するものである。

[従来の技術]

一般に熱電変換デバイスに用いられる熱電変換

材料には、熱電半導体と呼ばれるもののうちでも キャリヤの移動度が大きく格子熱伝導率の小さい ものが用いられている。すなわち熱電半導体はペ ルチェ及びゼーベック効果が大きくり性能指数 ス の大きによる損失の小さい、つまり性能指数 ス の大きいものが望ましく、デバイスの動作温度に が受けるようになることになる。 比較の低いあれているものとして、B1-Sb-Te-So 系を含むB1-Te 系の熱電半導体がある。

上述のような無電変換に利用されるBi-Sb-Te-Sc系半導体単結晶の無電性能は、例えばJournal of the Physics and Chemistry of Solids、49 [10] (1988) (英)P.1237-1247 の文献に開示されているように、一般に異方的であることが知られている。したがって、無電変換索子を形成知られている。したがって、無電変換索子を形成するのに使われるバルク型半導体チップには単結晶又は疑似単結晶そのものないしは集合組織を持ちるの無電性能は、単結晶の無電性能の異方性の影響を反映して異方的に

なる。しかし通常、それを並べて熱電変換業子を 構成する際には、使用する熱流の方向に応じて最 適なチップの方位を選ぶことができるので、チッ プの方位を選んで素子を形成している。

一方、索子を薄膜型半導体チップで構成することにより紫子全体の小型化と高集殺化を図る場合、チップを構成する多結晶体が、一般に、 製膜中に集合組織を形成するため、熱流の方向を決める基版に対するその方位は製膜時に固定されてしまい、従来のバルク型チップに対しておこなわれていたような製膜後のチップ方位の最適化を図ることができないので実用化が難しいのが現状である。

上記のようにBI-Sb-Te-Se 系熱電変換案子を薄膜チップで構成する場合には、膜の集合組織(優先配向)のためにチップの熱電性能は異方的になるが、熱流の方向を決める基板に対するその方位は製膜時に決定されてしまうため、従来のパルク型半導体チップの場合のように製膜後に熱流の方向に対してその方位の最適化を図ることができな

[発明が解決しようとする課題]

58°と大きく傾いた面方位をもつ015 面を腹厚方向に積層させるというものであり、熱電性能が優れ、かつ、実用上均質な面方位を持つ単結晶熱電変換薄膜を形成することができる。

また、このような腹は高性能の熱電変換案子の熱 電半導体チップとして用いるのに好適である。

[実施例]

. . . .

第1図はこの発明の一実施例を示すBi-Sb-Te-Se系多結品熱低変換薄膜の模式説明図である。図において、1は話板であり、2は話板1上に成膜した015 面配向しているBi-Sb-Te-Se 系多結品熱電半導体からなる熱電変換薄膜である。図中に示した細い矢印は熱電変換動作時の熱流及び電流の方向を示している。

 いという問題がある。

本発明はこの問題点を解決するためになされたもので、製腹時に熱流の方向に対する薄膜の熱電性能の最適化を行ったBI-Te 系熱電変換薄膜とその熱電変換素子を提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段]

この発明に係るBi-Te 系熱電変換薄膜は、015 面配向している例えばBi-Sb-Tc-Se 系多結晶体からなるBi-Te 系熱電半導体を基板上に形成したものである。

また、この発明に係るBi-Te 系熱電変換素子は、 厚さが100 皿以下の015 面配向しているBI-Te 系 多結晶熱電変換薄膜を熱電半導体チップとして用 いることによって形成したものである。

[作用]

この発明は、B1-Te 系半導体単結晶の場合に (前記文献に示されているような) 熱電性能の優れた c 軸 (六方晶表示) に直交する方向がなるべく膜厚方向に配列されるように、 c 軸に対して約

Tc-Se 系に限定されるものではなく、BI- Te系の 熱電半導体であればどのような組成のものであっ てもよい。

第2図は上記のようにして形成した腹厚約44mのBI-Sb-Te-Se 系多結晶熱電変換薄膜(p型)のX線回折パターンある。 X線回折パターンがある。 X線回折パターンの測定に用いた X線は、銅ターゲットから他に X線をモノクロメータで単色化 である。 図において、015、0210で表でした しっつは同一組成材料の無配向状態 障の 腹が らいて、この はことを意味している。

一方において、例えば前記文献にみられるように、例えば単結晶の場合に六方晶表示での c 軸に 直交する方向の熱電性能が優れていることが知られているが、多結晶薄膜の腹厚方向に温度勾配をつけて使用する際に、このような熱電性能の優れた方向を利用するためには c 軸を薄膜の面内に配

向させたものを使用する必要がある。しかし、Naturvissenschaft 27 (1939) (独)p.133 の文献に示されるように、 c 軸方向に原子面が積低を持つ物質のみの薄膜でこのような配向状態を達成することは困難である。 それ故、自己実施例のように c 軸方向から約58°と大き配いた面方位を持つ015 面を膜面に平行に積高させた方が熱理性能上効果的である。われわれは、このような集合組織を持つ熱電変換薄膜を膜厚ににかな、 c 軸が強になる。 われわれは、 のような集合組織を持つ 熱電変換薄膜を膜厚ににいて、 性能指数2.0 × 10⁻³ (K⁻¹)を実現し、本発明の有用性を確認した。

. . . .

第3図はこの発明による015 面配向した熱電変換薄膜2を熱電半導体チップとして用いて形成した原形的なBI-Te 系熱電変換素子の模式説明図である。

図において、図示しない 基板上に所定の位置に分離形成された電極4 a , 4 c , 4 e 上に第1図の実施例で説明した熱電変換薄膜(以下熱電薄膜という) 2 からなる例えば n 型熱電薄膜 2 a , p

一般に、単位半導体チップの性能はその形状比でいまなわち断面積/高さ(厚さ)にのみ依存したが薄ので、この形状比が一定ならば、その厚め効果が大きい。 蒸子の小型化と材料コストの低減酸がが大きない。 な使えば、溶酸成形やなどのが変化がある。 なりで変現できない (ある下のような形を ひかっとは ないの 単導体 横 版 で変別であり、この が の と は ない の と の の の で 成 し た の し た の し た の に ない の と の で 成 し に の は な に ない の と の に ない の と の に ない の と の に ない の と は な に ない で と は な が 可 能 な 低 な が 可 能 な な な な が 可 能 な な な が 可 れ な 低 な が 可 能 な な な な な で きる。

[発明の効果]

以上のようにこの発明によれば、015 面配向したBI-Tc 系多結品熱電変換薄膜が通常の薄膜形成プロセス技術を応用することにより達成され、その行用性が確認された。そして、この熱電薄膜を熱電半導体チップとして利用することにより、バルク並の熱電性能を維持したまま熱電変換案子全

第3図のような構成において、例えば上側を吸 熱面、下側を発熱面としたときの電流の方向は矢 印に示したようになり、熱流(温度勾配)の方向 も枠線の矢印で示すように動作する。したがって、 熱電薄膜の電流の方向はその膜厚の方向になる。

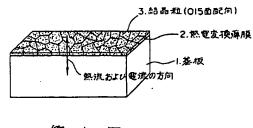
体を小型化・高集積化することが可能になるののよりも、いいては業子価格をバルク型のもののというできる。また、東子のもののといった。また、東子のものの大きさの制約いたのと、東子のもの数を大きないのが普通である。また、東子のもの数を大きないのが普通であるができないのができなができながであるができないのができなができなができなができなができなができながであるができないのでは、チャの形ででは、東子と組み合わせられる電子の範囲が拡大する効果がある。

4. 図面の簡単な説明

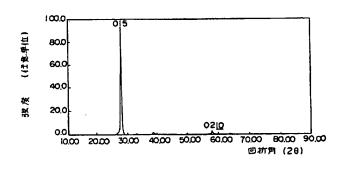
第1図はこの発明の一実施例を示す 015 面配向している Bi-Sb-Te-Sc 系多結晶熱質変換薄膜の模式説明図、第2図は第1図の実施例の胰厚約4 umの熱電薄膜のX線回折パクーン、第3図はこの発明の一実施例を示す原形的な Bi-Te 系熱電変換衆子の模式説明図である。

図において、1は基板、2,2a,2bは熱電

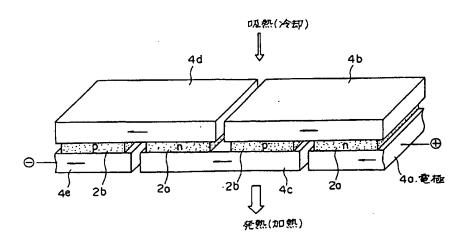
代理人 弁理士 佐々木宗治



第 「 図



第 2 図



第 3 図

First Hit

Generate Collection Print

L2: Entry 4 of 9

File: JPAB

Aug 15, 1991

PUB-NO: JP403187280A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03187280 A

TITLE: BI-TE THERMOELECTRIC CONVERSION THIN FILM AND ITS THERMOELECTRIC CONVERSION

ELEMENT

PUBN-DATE: August 15, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NORO, HISATO YAMADA, KATSUMI SATO, KAORU

KAGECHIKA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NKK CORP

APPL-NO: JP01326044

APPL-DATE: December 18, 1989

INT-CL (IPC): H01L 35/16; H01L 35/18

ABSTRACT:

PURPOSE: To optimize the thermoelectric performance of a film to the direction of a hot flow during film formation by forming the thermoelectric semiconductor film on a substrate out of a Bi-Te polycrystal in 015 face orientation.

CONSTITUTION: A <u>Bi-Te</u> thermoelectric semiconductor consisting of, for example, <u>Bi-Sb-Se</u> polycrystals in 015 face orientation, are made on a substrate 1. This is one in which 015 faces having the face azimuth inclined greatly at about 58 to a c axis are stacked in the thickness direction so that the directions of crossing at right angles the c axis (hexagonal crystal expression) excellent in <u>thermoelectric</u> performance of the <u>Bi-Te</u> semiconductor crystal may be disposed in the thickness direction as far as possible, and according to this method a single crystal thermoelectric conversion film having the face orientation being excellent in thermoelectric performance and uniform in practical use can be made. Hereby, making use of this <u>thermoelectric</u> film as a <u>thermoelectric</u> semiconductor chip, the whole thermoelectric conversion element can be miniaturized and highly integrated with the <u>thermoelectric</u> performance equivalent to a bulk maintained.

COPYRIGHT: (C) 1991, JPO&Japio